

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005年1月27日 (27.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/007622 A2

(51) 国際特許分類7:

C07D

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/010387

(22) 国際出願日:

2004年7月22日 (22.07.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-200673 2003年7月23日 (23.07.2003) JP  
特願2003-200674 2003年7月23日 (23.07.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 丸岡 啓二 (MARUOKA, Keiji) [JP/JP]; 〒5202153 滋賀県大津市一里山3丁目20-39 Shiga (JP).

(74) 代理人: 岸田 正行, 外 (KISHIDA, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内2丁目6番2号丸の内八重洲ビル424号 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## 添付公開書類:

— 国際調査報告書なし; 報告書を受け取り次第公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(54) Title: OPTICALLY ACTIVE QUATERNARY AMMONIUM SALT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING OPTICALLY ACTIVE  $\alpha$ -AMINO ACID DERIVATIVE WITH THE SAME(54) 発明の名称: 光学活性四級アンモニウム塩、その製造法、並びにそれを用いた光学活性  $\alpha$ -アミノ酸誘導体の製造方法

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide (1) an optically active quaternary ammonium salt which, when used as an asymmetric-axis-containing spiro type phase-transfer catalyst for the asymmetric alkylation of a glycine derivative, shows high stereoselectivity for substrates such as ones having a small molecular size, e.g., methyl iodide, and sec-alkyl halides; an optically active  $\alpha$ -amino acid derivative produced stereoselectively and useful as an intermediate for medicines and agricultural chemicals; and a process for producing the derivative; and (2) a novel optically active quaternary ammonium salt which has high performance when used as an asymmetric-axis-containing spiro type phase-transfer catalyst for the asymmetric alkylation of a glycine derivative, and in which the rings constituting the spiro skeleton have the same structure, which is advantageous from the standpoint of the number of catalyst synthesis steps; a process for producing the salt; and a method of recovering the salt. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] (1) An asymmetric-axis-containing spiro type ammonium salt having an alkyl- or aryl-substituted silyl group introduced on an aromatic ring is used as a phase-transfer catalyst to conduct the asymmetric alkylation of a glycine derivative. (2) An asymmetric-axis-containing spiro type ammonium salt having introduced therein a substituent including a perfluoroalkyl group is used in the asymmetric alkylation of a glycine derivative and then recovered with a fluorous solvent.

(57) 要約: (課題) (1) グリシン誘導体の不斉アルキル化反応用の軸不斉含有スピロ型相間移動触媒として、よう化メチルなどの小分子や2級ハロゲン化アルキルなどの基質に対しても高い立体選択性を示す光学活性四級アンモニウムの塩であり、立体選択性的に医、農薬合成中間体として有用な光学活性  $\alpha$ -アミノ酸誘導体及びその製造法、並びに(2) グリシン誘導体の不斉アルキル化反応用の軸不斉含有スピロ型相間移動触媒として高性能で、なつかつ触媒合成工程数上有利であるスピロ骨格の各環が同一構造を有する新規の光学活性四級アンモニウムの塩、並びにその製造方法、回収方法を提供する。(解決手段) (1) 芳香環上にアルキル又はアリール基で置換されたシリル基を導入した軸不斉含有スピロ型アンモニウム塩を相間移動触媒として用い、グリシン誘導体の不斉アルキル化反応に使用する。(2) パーフルオロアルキル基を包含する置換基を導入した軸不斉含有スピロ型アンモニウム塩を、グリシン誘導体の不斉アルキル化反応に使用後、フルオラス溶剤を用いて回収する。

WO 2005/007622 A2

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005年1月27日 (27.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/007622 A3

(51) 国際特許分類7: C07F 7/10, 7/08, 7/12, (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010387

(22) 国際出願日: 2004年7月22日 (22.07.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-200673 2003年7月23日 (23.07.2003) JP  
特願2003-200674 2003年7月23日 (23.07.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 丸岡 啓二 (MARUOKA, Keiji) [JP/JP]; 〒5202153 滋賀県大津市一里山3丁目20-39 Shiga (JP).

(74) 代理人: 岸田 正行, 外 (KISHIDA, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内2丁目6番2号丸の内八重洲ビル424号 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

(88) 國際調査報告書の公開日: 2005年3月31日

[統葉有]

(54) Title: OPTICALLY ACTIVE QUATERNARY AMMONIUM SALT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING OPTICALLY ACTIVE  $\alpha$ -AMINO ACID DERIVATIVE WITH THE SAME(54) 発明の名称: 光学活性四級アンモニウム塩、その製造法、並びにそれを用いた光学活性  $\alpha$ -アミノ酸誘導体の製造方法

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide (1) an optically active quaternary ammonium salt which, when used as an asymmetric-axis-containing spiro type phase-transfer catalyst for the asymmetric alkylation of a glycine derivative, shows high stereoselectivity for substrates such as ones having a small molecular size, e.g., methyl iodide, and sec-alkyl halides; an optically active  $\alpha$ -amino acid derivative produced stereoselectively and useful as an intermediate for medicines and agricultural chemicals; and a process for producing the derivative; and (2) a novel optically active quaternary ammonium salt which has high performance when used as an asymmetric-axis-containing spiro type phase-transfer catalyst for the asymmetric alkylation of a glycine derivative, and in which the rings constituting the spiro skeleton have the same structure, which is advantageous from the standpoint of the number of catalyst synthesis steps; a process for producing the salt; and a method of recovering the salt. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] (1) An asymmetric-axis-containing spiro type ammonium salt having an alkyl- or aryl-substituted silyl group introduced on an aromatic ring is used as a phase-transfer catalyst to conduct the asymmetric alkylation of a glycine derivative. (2) An asymmetric-axis-containing spiro type ammonium salt having introduced therein a substituent including a perfluoroalkyl group is used in the asymmetric alkylation of a glycine derivative and then recovered with a fluorous solvent.

(57) 要約: (課題) (1) グリシン誘導体の不斉アルキル化反応用の軸不斉含有スピロ型相間移動触媒として、よう化メチルなどの小分子や2級ハロゲン化アルキルなどの基質に対しても高い立体選択性を示す光学活性四級アンモニウムの塩であり、立体選択性的に医、農薬合成中間体として有用な光学活性  $\alpha$ -アミノ酸誘導体及びその製造法、並びに(2) グリシン誘導体の不斉アルキル化反応用の軸不斉含有スピロ型相間移動触媒として高性能で、なおかつ触媒合成工程数上有利であるスピロ骨格の各環が同一構造を有する新規の光学活性四級アンモニウムの塩、並びにその製造方法、回収方法を提供する。(解決手段) (1) 芳香環上にアルキル又はアリール基で置換されたシリル基を導入した軸不斉含有スピロ型アンモニウム塩を相間移動触媒として用い、グリシン誘導体の不斉アルキル化反応に使用する。(2) パーフルオロアルキル基を包含する置換基を導入した軸不斉含有スピロ型アンモニウム塩を、グリシン誘導体の不斉アルキル化反応に使用後、フルオラス溶剤を用いて回収する。

WO 2005/007622 A3



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。